

Den links stehenden Quotienten erhalten wir aus der Quellung des Gels beim Neutralisieren ( $n_{Ag^+} = \text{const} = 0$ ). Bei der in Abb. 2 dargestellten Versuchsreihe ergibt sich dieser Quotient zu  $-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$ . Durch Einsetzen der bekannten Größen  $RT = 2,48 \cdot 10^{10} \text{ erg/Mol}$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ),  $\Delta K = 150 \cdot 981 \text{ dyn}$  (Belastung  $150 \text{ g}^*$ ) und des gemessenen  $\Delta \ln a_H^+ = +4,86 \cdot 10^{-2}$  erhält man  $(\Delta n_{H^+}/\Delta L) = -1,22 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert.

Bei den in Tab. 1 zusammengefaßten Versuchen konnte keine  $p_H$ -Änderung gemessen werden. Durch Einsetzen der bekannten bzw. gemessenen Größen  $\Delta K = 50 \cdot 981 \text{ dyn}$ ,  $RT = 2,48 \cdot 10^{10} \text{ erg/Mol}$  und  $(\Delta n_{H^+}/\Delta L) = -1,92 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$  erhält man eine  $p_H$ -Änderung  $\Delta p_H = -0,43 \cdot \Delta \ln a_{H^+} = -0,004$ , die sich mit der erreichten Meßgenauigkeit nicht mehr erfassen läßt. Das experimentelle Ergebnis ist also nicht überraschend.

Durch die beiden eben beschriebenen Versuchsserien wurde wahrscheinlich gemacht, daß beim Vorliegen von zwei teinochemisch aktiven Kationen das

Dehnen des Gels eine Aktivitätsänderung beider Kationen in der Einbettungsflüssigkeit bewirkt, wie es theoretisch vorausgesagt wurde<sup>18</sup>.

Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen soweit vollständig den Erwartungen. Nachdem die Gültigkeit des teinochemischen Prinzips für das  $H^+$ -Ion (ebenfalls an PAS-PVA-Folien) vor längerer Zeit gezeigt worden war und anschließend einige halbquantitative Bestätigungen für zweiwertige Ionen (an anderen Folien) gefunden wurden, ist dies der erste einwandfreie Nachweis, daß das Prinzip auch für ein Metallion (nämlich  $Ag^+$ ) quantitativ gelten kann.

Einer der Autoren (W. G. P.) dankt dem Institut Battelle, Columbus Ohio, Carouge-Geneve, für ein großzügiges Stipendium, welches es ihm ermöglichte, die vorliegende Arbeit bei Herrn Prof. Dr. W. KUHN zu beginnen, sowie Herrn Prof. Dr. M. THÜRKAUF, der ihn nach dem unerwarteten Tod von Herrn Prof. KUHN bei der Weiterführung der Arbeit in jeder Weise unterstützte. — Wir danken auch dem Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Dispersionskräfte und Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten. Ausdehnungskoeffizient

R. ULRICH

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. 21 a, 763—775 [1966]; eingegangen am 25. Februar 1966)

Formulas are derived for the calculation of surface tension and thermal expansion of organic liquids in terms of diamagnetic susceptibility, polarizability and density at a given temperature on the basis of KIRKWOODS potential of dispersion forces. The calculations are valid for normal liquids only. In combination with the PICTET-TROUTON rule the consequence is a more rigorous criterion for absence of association in liquids. — Calculation of the Eötvös rule constant.

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> wurde festgestellt, daß sich die Mischungs-Enthalpien aus einfachen Molekülen A und B bestehender flüssiger Systeme nähernd richtig darstellen lassen, wenn man in der aus dem Zellen-Modell der Flüssigkeit sich ergebenden Formel für das Potential der zwischenmolekularen Dispersionskräfte den von KIRKWOOD<sup>2</sup> vor Jahren angegebenen Ausdruck

$$q_{AB}^{(r)} = - \frac{6 m c^2}{r^6} \cdot \frac{\chi_A/\chi_B}{(\chi_A/\alpha_A) + (\chi_B/\alpha_B)} ; \quad (1)$$

( $m$  = Masse des Elektrons,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $r$  = Abstand der Molekelzentren,  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  = diamagnetische Molsuszeptibilitäten,  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  = Polarisierbarkeiten der Moleküle A und B) einsetzt.

Es liegt daher nahe, die Leistungsfähigkeit der Formel (1) an einem so eklatant von den zwischenmolekularen Kräften abhängigen physikalischen Phänomen, wie es die Oberflächenspannung ist, zu prüfen. In diesem Sinne ist es nicht die Absicht dieser Untersuchung, zu dem schon zu LAPLACES

<sup>1</sup> R. ULRICH, Z. Naturforschg. 19 b, 978 [1964].

<sup>2</sup> J. G. KIRKWOOD, Phys. Z. 33, 57 [1932].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Zeiten diskutierten und auch in den letzten Jahren mit modernen Methoden behandelten theoretischen Problem<sup>3</sup> der Oberflächenspannung einen weiteren Beitrag zu leisten, sondern es soll untersucht werden, ob man auf Grund einfacher Ansätze unter Verwendung der ursprünglich für Atome bzw. sphärische Elektronensysteme gedachten Formel (1) im Falle von Flüssigkeiten, welche aus einfachen organischen Molekülen bestehen, auch für die Oberflächenspannung zu Werten gelangt, die in der Nähe der experimentell gefundenen Daten liegen. Dabei sind die dargelegten zahlenmäßigen Zusammenhänge zunächst mehr im Sinne eines heuristischen Prinzips als einer strengen Theorie aufzufassen.

## I.

Die **Oberflächenspannung** sei, wie üblich, als die Änderung der freien Energie definiert, welche mit der Vergrößerung der Oberfläche um eine Flächeneinheit verbunden ist. Zu ihrer Berechnung seien die Ansätze von BELTON und EVANS<sup>4</sup> gewählt. Darin wird der Flüssigkeit ein quasi-kristallines Modell zugeordnet, in welchem jedes Flüssigkeitsteilchen einen isotropen dreidimensionalen harmonischen Oszillator von einer charakteristischen Frequenz bedeutet. Die Zustandsumme für die aus  $N$  Molekülen bestehende Flüssigkeit ist

$$f^N = J(T)^N \Phi(T)^N \exp\{-N \mathcal{E}_0/(kT)\};$$

Hierbei ist  $J(T)$  die Verteilungsfunktion für die von der Konfiguration in der Flüssigkeit unabhängigen Zustände der Molekel (Elektronenzustände, Schwingungen, Rotation);  $\mathcal{E}_0$  ist die potentielle Energie der in der Mitte der Zelle bzw. genau im Gitterpunkt sich befindlichen Molekel;  $\Phi(T)$  ist die Verteilungsfunktion für die Schwingungszustände der Molekel um diesen Gitterpunkt. Die freie Energie ist

$$F = -N k T [\ln J(T) \Phi(T) - \mathcal{E}_0/(kT)].$$

Für die freie Energie von Molekülen in der Oberfläche der Flüssigkeit gilt eine entsprechende Funktion für  $F_s$ , wobei auch die Funktionen  $J_s$ ,  $\varepsilon_s$  und  $\Phi_s$  die analoge Bedeutung haben. Werden bei der Entstehung einer Oberfläche  $N_s$  Molekülen aus dem

Inneren der Flüssigkeit heraufgeholt, so beträgt die Änderung der freien Energie:

$$\Delta F = F_s - F = -N_s k T \ln \frac{J_s(T) \Phi_s(T)}{J(T) \Phi_s(T)} + N_s (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0). \quad (2)$$

Diese Größe entspricht, wenn man  $N_s$  der LOSCHMIDTSchen Zahl gleichsetzt, der „molaren freien Oberflächen-Energie“.

Für Flüssigkeiten, die aus einatomigen oder aus zweiatomigen dipolfreien Molekülen bestehen, kann man  $J_s(T) = J(T)$  setzen im Hinblick darauf, daß die Rotations-Zustände in der Oberfläche und im Inneren der Flüssigkeit – wie vereinfachend angenommen wird – sich voneinander nicht unterscheiden. Aber die Verteilungsfunktionen der Translationsbewegung  $\Phi_s(T)$  und  $\Phi(T)$  sind auch in den eben genannten einfachen Fällen voneinander verschieden, weil in einiger Entfernung von der kritischen Temperatur der Aufenthalt in der Flüssigkeitsoberfläche eine Anisotropie der dreidimensionalen Schwingung der Moleküle mit sich bringt. Wie BELTON und EVANS<sup>4</sup> ausführlicher zeigen, kann gesetzt werden:

$$\Phi_s(T)/\Phi(T) = \nu/\nu_s = (l_{sf}/l_f) (\mu_s/\mu)^{1/2}, \quad (3)$$

wenn  $h$  klein ist im Vergleich mit  $kT$ . Hierbei wird  $l_f$  als „freie Weglänge“ eines Oszillators in der Flüssigkeit und  $l_{sf}$  in der Oberfläche aufgefaßt;  $\mu$  ist die reduzierte Masse des Oszillators in der Flüssigkeit und  $\mu_s$  in der Oberfläche. Die reduzierte Masse wird für die eindimensionale Bewegung in der Flüssigkeit, entsprechend einem symmetrischen, linearen Dreizentren-Systems mit  $\mu = M/3$  ( $M$  = Masse der Molekel) angenommen; in der Oberfläche gilt  $\mu_s = M/2$ , weil die senkrecht zur Oberfläche gerichtete Bewegung mehr der eines Zweizentren-Systems entspricht. Es ist also

$$\mu_s/\mu = 3/2. \quad (3a)$$

A priori-Angaben über das Verhältnis  $l_{sf}/l_f$  sind nicht ohne weiteres möglich. Um aber eine Koinzidenz mit experimentellen Bestimmungen der Oberflächenspannung von einfachen Flüssigkeiten (Helium, Argon, Neon, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Kohlenstoffmonoxid) zu erhalten, muß man nach BELTON

<sup>3</sup> Zusammenfassende Darstellungen: SYU ONO u. SOHEI KONDO, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, im Handbuch der Physik (herausgeg. v. S. FLÜGGE) Bd. X, Struktur der Flüssigkeiten, Verlag Springer, Berlin 1960, S. 135 bis 280. — J. O. HIRSHFELDER, Ch. F. CURTISS u. R. B. BYRD,

Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, New York 1964.

<sup>4</sup> J. W. BELTON u. M. G. EVANS, Trans. Faraday Soc. 37, 1 [1941].

und EVANS für das Verhältnis  $l_{sf}/l_f$  einen etwa in dem Bereich zwischen 1,2 und 1,3 liegenden Wert annehmen. Die in der Formel (2) auftretende Differenz  $\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0$  bedeutet die Änderung der potentiellen Energie einer Molekel, wenn sie aus dem inneren Bereich der Flüssigkeit an deren Oberfläche gebracht wird. Bezieht man diese Energie-Werte jeweils auf ein Mol, so sei

$$\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0 = N_s (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0).$$

Wir berechnen nun die potentielle Energie  $E_0$  der VAN DER WAALSSchen Kräfte eines Mols im Innern der aus gleichen Molekülen A bestehenden Flüssigkeit. Vernachlässigt wird dabei das Potential der Abstoßungskräfte<sup>5</sup>; weil wir zunächst Moleküle mit verschwindendem oder nur kleinem Gesamt-Dipolmoment betrachten wollen, so verliert sich auch der Orientierungs-Effekt und, weil bei den betrachteten Molekülen (mit Ausnahme des CS<sub>2</sub>) keine Gründe für die Existenz größerer Quadrupolmomente vorliegen, so kann auch der Induktions-Effekt vernachlässigt werden. Es behält also das Potential der Dispersionskräfte, wie schon aus den Überlegungen von LONDON hervorgeht, seine entscheidende Bedeutung. Wir postulieren, daß die Formeln (1) sowie (2), (3) und (3a) samt den übrigen von BELTON und EVANS angenommenen Vereinfachungen sowie der Anpassung  $l_{sf}/l_f = 1,3$  nicht nur für ein- oder zweiatomige sondern auch für einfach gebaute organische Moleküle gelten.

Für den Fall von Molekülen gleicher Art wird

$$q_{AA}(r) = -(6 m c^2/r^6) \cdot \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A.$$

Es sei auch bemerkt, daß die Grundbedingung für die Geltung dieser Formel, nämlich  $\alpha_A/a^3 \ll 1$  ( $a$  = Abstand, auf welchen sich die Zentren zweier Moleküle einander nähern können) für einfache organische Moleküle formal zutrifft; so beträgt der Verhältniswert  $\alpha/a^3 = N \cdot \alpha/V$  ( $V$  = Molvolumen,  $N$  = LOSCHMIDTSche Zahl)  $8,4 \cdot 10^{-2}$  für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $6,8 \cdot 10^{-2}$  für CCl<sub>4</sub>,  $6,8 \cdot 10^{-2}$  für (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O und  $5,7 \cdot 10^{-2}$  für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Für die Energie  $E_0$  in einem diskontinuierlichen Bereich von Flüssigkeits-Teilchen, von denen sich  $u$  in der Volumeneinheit befinden, gilt, wenn  $r$  die Entfernung vom Zentrum einer Molekel bedeutet,

$$E_0 \sim \frac{1}{2} \int_a^{+\infty} 4 \pi r^2 u q_{AA}(r) dr \\ = (4 \pi m c^2/a^3) \cdot \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A,$$

wobei die Integration im Sinne von STIELTJES gemeint ist. Setzt man im Modell des einfachen kubischen Gitters mit der Konstante  $a = N/V$  und  $a^3 = V/N$ , so erhält man

$$E_0 \sim 4 \pi m c^2 (N^2/V^2) \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A \\ = (4 \pi m c^2/a^6) \cdot \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A \\ = (38 \cdot 10^{34}/V^2) \cdot \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A \text{ J/Mol.}$$

Auf Grund der bekannten Beziehung für die Molekular-Refraktion

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot V = \pi N \alpha = R_D$$

ergibt sich, wenn das Molvolumen  $V$  bei 20 °C verwendet wird,

$$E_{020} \sim \frac{3}{2} N m c^2 \frac{1}{V} \frac{n^2-1}{n^2+2} \chi_A \\ = 7,4 \cdot 10^{10} \frac{1}{V} \frac{n^2-1}{n^2+2} \chi_A \text{ J/Mol.} \quad (4a)$$

Für die an der Oberfläche der Flüssigkeit sich befindenden Moleküle verändert sich die Rechnung nur insofern, als nicht über die volle Kugel, sondern lediglich über die halbe integriert werden muß. Es ist demnach

$$E_{s20} = \frac{1}{2} E_{020} \\ \text{und} \quad E_{020} - E_{s20} = \frac{1}{2} E_{020}. \quad (5)$$

Man erhält schließlich auf Grund von (2), (3), (3a) und (4) bzw. (4a) und (5) für die molare freie Oberflächenenergie:

$$\Delta F = F_s - F \quad (6) \\ = -R T \ln[(l_{sf}/l_f) \cdot (\frac{3}{2})^{1/2}] - \frac{1}{2} E_{020} \text{ J/Mol.}$$

Bei 20 °C hat  $\Delta F$  den Wert

$$\Delta F_{20} = -2433 [\ln(l_{sf}/l_f) + 0,201] - \frac{1}{2} E_{020} \text{ J/Mol.} \quad (6a)$$

Setzt man  $l_{sf}/l_f = 1,3$ , so folgt

$$\Delta F_{20} = -2433 \cdot 0,463 - \frac{1}{2} E_{020} \text{ J/Mol.} \quad (6b)$$

Wir denken daran, daß  $E_{020}$  wegen des negativen  $\chi_A$  selbst auch eine negative Zahl ist, und schreiben, um Irrtümern vorzubeugen,

$$\Delta F_{20} = -1122 + \frac{1}{2} |E_{020}| \text{ J/Mol.} \quad (6c)$$

Zwischen der so berechneten molaren freien Oberflächen-Energie und den Experimentalwerten der

<sup>5</sup> Betr. Begründung für eine Vernachlässigung der Abstößungspotentiale, siehe z. B. Altenburg, Kolloid-Z. 117, 157 [1950].

Oberflächenspannung besteht für reine Kohlenwasserstoffe und für Diäthyläther – wie man leicht bemerkt – eine Proportionalität (Tab. 1, Gruppe A). Man braucht die nach Formel (6 c) berechneten Werte  $\Delta_{20}$  lediglich mit dem Proportionalitätsfaktor  $g = 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{Mol}$  zu multiplizieren und erhält, wie Tab. 1, Spalte 7 zeigt, ziemlich genau die Experimental-Werte der Oberflächenspannung für solche organische Flüssigkeiten, deren Moleküle von kooperativen Effekten (H-Brücken, Dipol-Dipol-Wirkung, Quadrupole) frei sind, und die lediglich Atome der I. und II. Periode des Systems enthalten. Für die Oberflächenspannung derartiger Flüssigkeiten gilt also bei 20 °C im Sinne von (6 b) die Formel:

$$\sigma_{20} = [-1,122 \cdot 10^{10} + \frac{1}{2} |E_{020}|] \text{ erg Mol}^{-1} \cdot 0,505 \cdot 10^{-9} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Mol}. \quad (7)$$

Jedoch bei solchen Flüssigkeiten ohne kooperative Effekte, deren Moleküle schwerere Atome (III. und

IV. Periode) enthalten, ergibt sich ein etwas zu hohes  $\Delta F_{20}$ , wenn man, bezogen auf den Experimental-Wert, den gleichen Proportionalitätsfaktor  $g$  verwendet wie im Falle von Molekülen mit Atomen nur der II. Periode. Es liegt der Gedanke nahe, daß die Werte von  $\Delta F_{20}$  für Flüssigkeiten mit schwereren Atomen in den Molekülen deshalb zu hoch ausfallen, weil der Sitz der Dispersionskräfte gewissermaßen nur die „Oberfläche“ der Moleküle ist, und der bei der Berechnung von  $E_{020}$  verwendete Abstand  $a$  der Molekelpartikel nur einen reinen Rechenwert darstellt. Wenn aber die Wirkung der Dispersionskräfte nur von der Oberfläche ausgeht, so müssen im Falle von Molekülen mit schwereren Atomen wegen der höheren Elektronendichte und der dadurch erhöhten Polarisierbarkeit  $\alpha_A$  und diamagnetischen Mol-Suszeptibilität  $\chi_A$  bei der Berechnung von  $E_{020}$  nach Formel (4) oder (4 a) sich Werte ergeben, welche im Hinblick auf den Zusammenhang mit der Oberflächenspannung, verglichen mit den entsprechenden

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Substanz	$\chi_A \cdot 10^6$	$-\frac{1}{2} E_{020} \cdot 10^{-10} \text{ erg/Mol}$	$Q$	$-\frac{1}{2} E_{020} \cdot Q \cdot 10^{-10} \text{ erg/Mol}$	$\Delta F_{020} \cdot 10^{-10} \text{ erg/Mol}$	$\sigma_{20}$ berechn. nach (10) erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{20}$ (Luft) exp. aus Literatur erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{20}$ berechn. nach (I) erg/cm <sup>2</sup>
A								
iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	— 64,4 <sup>f</sup>	4,5	1,0	4,50	3,38	17,1	15,0 <sup>p</sup>	
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	— 63,65 <sup>f</sup>	4,45	1,0	4,45	3,33	16,9	16,9 <sup>g</sup>	16,9
iso-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>								
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	— 74,05 <sup>f</sup>	4,90	1,0	4,90	3,78	19,1	19,5 <sup>g</sup>	17,6
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	— 85,24 <sup>f</sup>	5,01	1,0	5,01	3,89	19,7	20,3 <sup>g</sup>	
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	— 96,63 <sup>f</sup>	5,40	1,0	5,40	4,28	21,7	21,7 <sup>g</sup>	17,5
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	— 108,12 <sup>f</sup>	5,50	1,0	5,50	4,38	22,2	22,9 <sup>g</sup>	
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	— 119,51 <sup>f</sup>	5,70	1,0	5,70	4,58	23,1	23,9 <sup>g</sup>	
Cyclopentan C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	— 59,18 <sup>f</sup>	5,75	1,0	5,75	4,63	23,4	22,3 <sup>g</sup>	
Cyclohexan C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	— 66,05	5,80	1,0	5,80	4,68	23,6	24,7 <sup>g</sup>	
Dekalin C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	— 106,70 <sup>f</sup>	7,30	1,0	7,30	6,18	31,2	31,5 <sup>g</sup>	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	— 55,10 <sup>f</sup>	4,28	1,0	4,28	3,16	16,0	16,5 <sup>g</sup>	
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	— 105,35	5,55	1,0	5,55	4,43	22,4	22,9 <sup>i</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	— 55,2 <sup>f</sup>	6,75	1,0	6,75	5,63	28,5	28,4 <sup>g</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	— 66,11 <sup>f</sup>	6,75	1,0	6,75	5,63	28,5	29,3 <sup>g</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	— 69,60 <sup>f</sup>	7,80	0,99	7,73	6,61	32,8	33,2 <sup>g</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	— 78,10 <sup>f</sup>	8,90	0,93	8,30	7,18	36,2	37,00 <sup>g</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J	— 92,00 <sup>f</sup>	10,60	0,90	9,45	8,33	42,1	41,1 <sup>h</sup>	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	— 67,10 <sup>f</sup>	6,1	0,97	5,82	4,70	23,8	23,90 <sup>h</sup>	
CCl <sub>4</sub>	— 66,60 <sup>f</sup>	6,96	0,90	6,30	5,18	26,2	26,76 <sup>h</sup>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	— 77,36 <sup>a</sup>	5,42	0,98	5,30	4,18	21,1	17,00 <sup>d</sup>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	— 82,45 <sup>a</sup>	5,78	0,94	5,43	4,31	21,6	20,1 <sup>d</sup>	20, 2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O	— 118,9 <sup>a</sup>	4,85	0,96	4,65	3,53	17,8	16,8 <sup>c</sup>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	— 165 <sup>i</sup>	5,15	0,91	4,70	3,58	18,1	17,3 <sup>c</sup>	
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO] <sub>4</sub>	— 187,4 <sup>a</sup>	5,48	0,90	4,90	3,78	19,1	19,1 <sup>c</sup>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	— 74,8 <sup>k</sup>	4,31	0,98	4,23	3,11	15,7		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	— 86,0	4,88	0,99	4,88	3,76	18,8		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	— 96*	5,55	0,97	5,40	4,28	21,6	20,71 <sup>n</sup>	19,9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	— 150,76*	7,60	0,98	7,40	6,28	31,7		

Tab. 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Substanz	$\chi_A \cdot 10^6$	$-\frac{1}{2} E_{020} \cdot 10^{-10}$ erg/Mol	$Q$	$-\frac{1}{2} E_{020} \cdot 10^{-10}$ erg/Mol	$A F_{020} \cdot 10^{-10}$ erg/Mol	$\sigma_{20}$ berechn. nach (10) erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{20}$ (Luft) exp. aus Literatur erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{20}$ berechn. nach (I) erg/cm <sup>2</sup>
B								
[CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CO	— 33,9 <sup>h,f</sup>	3,92 <sup>h</sup>	1	3,92	2,80	14,1	23,3 <sup>g</sup>	
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	— 46,9	4,62	1	4,65	3,50	17,6	23,5 <sup>g</sup>	
CH <sub>3</sub> OH	— 21,4 <sup>f</sup>	3,96	1	3,96	2,84	14,3	22,5 <sup>g</sup>	
n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	— 33,6 <sup>f</sup>	4,70	1	4,70	3,58	18,1	22,3 <sup>g</sup>	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	— 45,20 <sup>f</sup>	5,25	1	5,25	4,13	21,4	23,8 <sup>g</sup>	
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	— 46,3 <sup>h</sup>							
Cyclohexanol	— 47,3 <sup>h</sup>	5,25	1	5,25	4,13	21,4	21,7 <sup>g</sup>	
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	— 67,2 *	6,55	1	6,55	5,43	27,4	35,00 <sup>g</sup>	
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	— 107,0 *	6,60	1	6,60	5,48	27,6	27,0 <sup>g</sup>	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOH	— 64,78 *	5,20 <sup>n</sup>	0,97	5,04	3,92	19,6	18,4 <sup>d</sup>	20,3
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	— 38,80	6,62	1	6,65	5,50	27,8	53,0 <sup>i</sup>	
HOH	— 13,0 <sup>h</sup>	5,5	1	5,0	4,38	22,2	72,44 <sup>g</sup>	
HCOOH	— 20,1 <sup>h</sup>	4,5	1	4,5	3,38	17,1	27,5 <sup>g</sup>	
CH <sub>3</sub> COOH	— 31,8 <sup>f</sup>	4,72	1	4,72	3,60	18,3	27,5 <sup>g</sup>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	— 43,8 <sup>f</sup>	5,20	1	5,20	4,08	20,7	26,5 <sup>g</sup>	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	— 55,9 <sup>f</sup>	5,40	1	5,40	4,28	21,7	26,6 <sup>g</sup>	
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> COOH	— 79,0 *	6,10	1	6,10	4,98	25,2	28,1 <sup>g</sup>	
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> COOH	— 102,1 *	6,30	1	6,30	5,12	15,8	28,3 <sup>g</sup>	
Pyridin	— 49,3 <sup>f</sup>	6,60	1	6,60	5,48	27,6	36,9 <sup>o</sup>	
Anilin	— 63,3 <sup>h</sup>	8,70	1	8,70	7,58	38,2	43,5 <sup>g</sup>	
Cl <sub>3</sub> CH	— 59,3 <sup>f</sup>	7,20	0,92	6,05	5,53	27,9	27,28 <sup>p</sup>	
SiCl <sub>4</sub>	— 88,3 <sup>n</sup>	7,10	0,9	6,40	5,28	26,6	19,24	19,2
CS <sub>2</sub>	— 42,5 <sup>h</sup>	9,2	0,99	9,10	7,98	40,2	32,25 <sup>p</sup>	
C								
Dioxan [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>2</sub>	— 56,7 *	6,27	1	6,27	5,15	26,0	33,0 <sup>g</sup>	
Tetrahydrofuran								
O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	— 51,8 *	5,8	1	5,8	4,68	23,7	26,4 <sup>i</sup>	
Methylthiophan								
S(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	— 51 *	5,9	1	5,9	4,78	24,2	31,0 <sup>q</sup>	

<sup>a</sup> Berechnet nach PASCAL.<sup>b</sup> R. M. MATHUR, Trans. Faraday Soc. **54**, 1477 [1958].<sup>c</sup> H. W. FOX, P. W. TAYLOR u. U. A. ZISMAN, Ind. Eng. Chem. **39**, 1401 [1947].<sup>d</sup> H. I. WATERMAN, W. E. R. VAN HERWIJNEN u. H. W. DEN HARTOG, J. Appl. Chem. **8**, 625 [1958].<sup>e</sup> H. REUTHER, Chem. Techn. **6**, 426 [1954].<sup>f</sup> Gmelins Handbuch, Silicium System Nr. 15, Teil c, S. 135.<sup>g</sup> S. BROERSMA, J. Chem. Phys. **17**, 874 [1949].<sup>h</sup> K. L. WOLF, Physik und Chemie der Grenzflächen, Verlag Springer, Berlin 1957.<sup>i</sup> H. STAUDE, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Akademie-Verlag, Leipzig 1945.<sup>j</sup> C. MARSDEN, Solvents Guide, Cleaver-Hume Press, London 1963.<sup>k</sup> E. W. ABEL u. R. P. BSUR, Trans. Faraday Soc. **59**, 630 [1963].<sup>l</sup> G. FOEX, Constantes Sélectionnées Diamagnetisme et Paramagnétisme, Masson & Cie., Paris 1957.<sup>m</sup> GMELINS Handbuch, Syst. Nr. 15, Silicium, Teil b, S. 676.<sup>o</sup> S. KYE u. J. VOGEL, J. Chem. Soc. **1960**, 4954.<sup>p</sup> M. MENNAUT-ROLANA, Bull. Soc. Chim. Belges **40**, 177 [1931].<sup>q</sup> V. S. SOLDATOV u. G. L. STAROBINEC, Zh. Fiz. Khim. **39**, 168 [1965].

Tab. 1. Die Oberflächenspannung organischer und siliciumorganischer Flüssigkeiten, berechnet nach Formel (10) (Spalte 7) im Vergleich mit Experimental-Werten (Spalte 8) aus der Literatur und mit Berechnung (Spalte 9) nach Formel (I).

Werten von  $E_{020}$  für reine Kohlenwasserstoffe etwas überhöht sind<sup>6</sup>. Ein Korrekturfaktor sollte also das

Verhältnis der Oberfläche einer Molekel zu deren Masse berücksichtigen.

<sup>6</sup> Besonders instruktiv im Sinne der Auffassung, daß die „Oberfläche“ der Molekeln der Sitz der Dispersionskräfte ist, und daß, bildlich gesprochen, die Molekeln nur mit ihrer Oberfläche aneinander kleben, ist das Verhalten des Cyclopentans und der drei Isomeren des Pentans. Obwohl die drei Isomeren untereinander eine genau gleiche Masse haben, und obwohl die Masse des Cyclopentans sogar um zwei Wasserstoffatome kleiner ist, hat dennoch letzteres, dessen scheibenförmige Molekeln mit ihren Breitseiten aneinander „kleben“ den höchsten Siedepunkt ( $K_p=50,2$  °C), die höchste Dichte (0,772) und bemerkenswerterweise den

niedrigsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $1,31 \cdot 10^{-3}$ ). Der Siedepunkt des n-Pentans ( $K_p=36$  °C) liegt tiefer und der Ausdehnungskoeffizient höher ( $1,53 \cdot 10^{-3}$ ) denn die Berührungsfläche der mit ihren Längsseiten aneinander klebenden kettenförmigen Molekeln ist immerhin kleiner; beim verzweigten Isopentan ist die Berührungsfläche noch kleiner ( $K_p=31$  °C). Das Neo-Pentan mit seinen genau kugelsymmetrischen Molekeln (Punkt-Berührung!) ist bei Zimmertemperatur sogar gasförmig ( $K_p=9,5$  °C).

Es sei hilfsweise angenommen, daß das „wahre“ Volumen eines Mols von Flüssigkeitsmolekülen durch die Molekularrefraktion

$$R_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V$$

gegeben ist und die „Oberfläche“ durch  $(R_D)^{1/2}$ . Dann sei der Korrekturfaktor durch die Größe  $[(R_D)^{1/2} \cdot M^{-1}]^\beta$  bestimmt, wobei der Exponent  $\beta$  durch Vergleich mit den Meßwerten noch zu ermitteln wäre. Um Dimensionslosigkeit des Korrekturfaktors  $Q$  zu erreichen, sei endgültig angenommen

$$Q = \left[ \frac{R_D^{1/2}}{M} / * \left( \frac{R_D^{1/2}}{M} \right) \right]^\beta. \quad (8)$$

Hier ist  $*(R_D^{1/2}/M)$  der für Moleküle mit Atomen nur der II. Periode sich ergebende Mittelwert, welcher gemäß einer einfachen Rechnung den Wert  $0,112 \text{ cm}^2$  pro Mol hat. Setzt man  $\beta = \frac{1}{2}$ , so erhält man, wie ein Blick auf Spalte 6, 7 und 8 der Tab. 1 lehrt, eine Proportionalität zwischen  $\Delta F_{20}$  und der Oberflächenspannung von solchen Flüssigkeiten, deren Moleküle auch Atome der III. und IV. Periode enthalten, und deren Dichte kleiner ist als  $\varrho = 2,0$  (aber für Xe und  $\text{CH}_2\text{J}_2$  z. B. ist  $\beta \sim \frac{1}{2}$ ). Es gilt also für die molare freie Energie der Oberfläche:

$$\Delta F_{20} = -R T \ln [(l_{st}/l_f) (\frac{3}{2})^{1/2}] \quad (9)$$

$$- \frac{1}{2} E_{020} [(R_D^{1/2}/M) (1/0,112) \text{ cm}^{-2} \text{ Mol}] \text{ J Mol}^{-1}$$

und analog zu (7) im Hinblick auf (4 a) als Formel für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten der oben bezeichneten Art der Klasse A bei  $20^\circ\text{C}$ :

$$\sigma_{20} = \{ -1,22 \cdot 10^{10} - 3,7 \cdot 10^{17} (R_D/V^2) \chi_A \\ \cdot (R_D^{1/2}/M) (1/0,112) \text{ cm}^{-2} \text{ Mol} \} \text{ erg Mol}^{-1} \quad (10) \\ \cdot 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \text{ Mol}.$$

Alle Substanzen, für welche bei  $20^\circ\text{C}$  die Oberflächenspannung durch die Formel (10) in Koinzidenz mit den Erfahrungs-Werten beschrieben ist, liegen auf der Geraden A in der Abb. 1.

Für die Oberflächenspannung  $\sigma_T$  bei der Temperatur  $T$  gilt die Beziehung

$$\sigma_T = \Delta F_T [1 + (T - 273) \gamma]^{-1/2} \cdot 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \text{ Mol}, \quad (10 \text{ a})$$

wobei  $\gamma$  den Volumen-Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit bedeutet und  $\Delta F_T$  nach (6) zu berechnen ist. So gefundene  $\sigma_T$ -Werte für einige Temperaturen sind in Tab. 1 a für  $\text{CCl}_4$  ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O und kondensierte Gase mit Experimentalwerten verglichen.

Substanz	Diamagnet. Susz. $\chi \cdot 10^6$	Temperatur $^\circ\text{K}$	$\sigma_T$ berechnet nach (10a) erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_T$ exp. erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_T$ berechnet nach (I) erg/cm <sup>2</sup>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-55,1	293	16,0	16,5 <sup>a</sup>	
		323	12,8	12,9 <sup>a</sup>	
		343	11,2	10,7 <sup>a</sup>	
		363	9,3	8,6 <sup>a</sup>	
$\text{CCl}_4$	-66,6	293	26,2	26,7 <sup>a</sup>	
		353	19,1	18,7 <sup>a</sup>	
		383	16,1	15,4 <sup>a</sup>	
$\text{N}_2$	-11,5 <sup>d</sup> -12,4 <sup>c</sup>	63	8,0	10,5 (70° K) <sup>b</sup>	21,4 (63° K)
			8,9	8,5 (80° K) <sup>b</sup> 6,6 (90° K) <sup>b</sup>	
$\text{A}$	-19,4 <sup>d</sup>	88	14,8	13,2 (85° K) <sup>c</sup>	36,7 (88° K)
			(14,9)	12,7 (87° K) <sup>a</sup> 11,9 (60° K) <sup>b</sup>	
$\text{Ne}$	-7,2 exp. <sup>c</sup> -20 theor. (GOMBAS) <sup>c</sup> -13,7 theor. (JENSEN) <sup>c</sup>	25	1,1	5,50 (90° K) <sup>b</sup>	2,8 (25° K) 0,36 (1° K)
			4,0		
$\text{He}$	-1,92 <sup>d</sup>	1	2,6	0,36 (1° K) <sup>e</sup>	0,36 (1° K)
			0,17	0,22 (3° K) <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> K. L. WOLF, Physik und Chemie der Grenzflächen, Verlag Springer, Berlin 1957, S. 30–33.

<sup>b</sup> CH. D. HODGMAN, R. C. WRAST u. S. M. SELBY, Handbook of Chemistry and Physics, 42. Aufl., The Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland Ohio 1960.

<sup>c</sup> H. STAUDE, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Akademie-Verlag, Leipzig 1945.

<sup>d</sup> G. FOEX, Constantes sélectionnées, Diamagnétisme et Paramagnétisme, Masson & Cie., Paris 1957.

<sup>e</sup> K. R. ATKINS u. Y. NARAHARA, Phys. Rev. 138, A 437 [1965].

Tab. 1 a. Oberflächenspannung von  $\text{CCl}_4$  und von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen, berechnet nach (10 a) und von kondensierten Gasen, berechnet nach (I) im Vergleich mit Experimentalwerten.

Die nur der Übersicht wegen aufgenommenen Daten für kondensierte Gase stimmen nur leidlich mit den Experimentalwerten überein, denn es ist nicht sicher, daß der Proportionalitätsfaktor  $g = 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ Mol}$  auch bei tiefen Temperaturen gilt. Andererseits sind bei He zusätzliche quantenmechanische Effekte zu berücksichtigen<sup>7</sup>.

Da die molare freie Oberflächen-Energie  $\Delta F_{20}$  für von kooperativen Effekten freie, organische Flüssigkeiten universell der gemessenen Oberflächenspannung  $\sigma_{20}$  proportional ist, so kann zwischen  $\Delta F_{20}$  und  $\sigma_{20}$  die in Lehrbüchern oft angenommene Beziehung

$$\Delta F_{20} = N^{1/2} \cdot V^{2/3} \cdot \sigma_{20} \quad (\text{I})$$

nicht genau zutreffen, denn nach dieser Formel müßte ja der Proportionalitätsfaktor  $V^{2/3}$  für jede Flüssigkeit numerisch ein anderer sein, ganz abgesehen davon, daß für nicht kugelsymmetrische Moleküle diese Formel ihren Sinn verliert. Wir wollen uns aber dieser Beziehung für einige Probefälle dennoch bedienen, um uns zu überzeugen, daß wir mit unseren Berechnungen überhaupt in der richtigen Größenordnung liegen. Aber während man nach der Formel (I) die molare freie Oberflächenenergie aus dem Experimental-Wert  $\sigma_{20}$  der Oberflächenspannung zu errechnen pflegt, wird hier umgekehrt der aus allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik und dem Potentialansatz (1) für die Dispersionskräfte hergeleitete Wert  $\Delta F_{20}$  zur Berechnung der Oberflächenspannung herangezogen. Die nach Formel (I) aus  $\Delta F_{20}$  berechneten Werte der Oberflächenspannung  $\sigma_{20}$  sind für einige Fälle in Tab. 1 (Spalte 9) angegeben. Es zeigt sich, daß die unter Verwendung des Potentials (1) berechnete Energie-Größe  $\Delta F_{20}$  bei Geltung der Formel (I) auf einen Absolut-Wert der Oberflächenspannung führt, welcher im Falle von n-Pentan mit dem Tabellen-Wert  $\sigma_{20}(\text{exp})$  ziemlich genau übereinstimmt; für andere Flüssigkeiten (andere Werte des Molvolumens und andere Molekel-Formen) ergeben sich — wie nicht anders zu erwarten — gewisse Unterschiede.

Das vielleicht nicht ganz einleuchtende Zustandekommen einer universellen Proportionalität zwischen

$\Delta F_{20}$  und  $\sigma_{20}$  — der Faktor ist  $(N^{1/2} V^{2/3})^{-1} = 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2} \text{ Mol}$  mit  $V = 11,1 \text{ cm}^3$  als dem Molvolumen des n-Pentans — soll hier nicht untersucht werden. Die Proportionalität ergibt sich wahrscheinlich aus dem Zusammenspiel mehrerer konkurrierender Faktoren.

Auffallend ist der hohe  $E_{020}$ -Wert (Tab. 1 a) für  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und die daraus sich rechnerisch ergebende relativ hohe Oberflächenspannung. Damit erklärt sich leicht ebenfalls die experimentell gefundene Erhöhung der Oberflächenspannung von Phenylsiloxanen im Vergleich mit Alkylsiloxanen<sup>8</sup>; vermutlich hängt mit dem hohen  $E_{020}$ -Wert für Phenylsilane auch die von russischen Autoren<sup>9</sup> kürzlich durch paramagnetische Protonenspin-Resonanz festgestellte schwache „Selbstassoziation“ von Phenylsilan zusammen.

Flüssigkeiten, bei welchen mit Sicherheit kooperative Effekte vorausgesetzt werden müssen, haben in den meisten Fällen eine von der Berechnung nach (10) abweichende Oberflächenspannung (Tab. 1, Gruppe B): und zwar sind die Spannungswerte im Falle von Molekülen mit größeren Gesamt-Dipolmomenten (Ketone) oder für Protonendonatoren höher, als es die Formel (10) vorschreibt, weil zu der Energie der Dispersionskräfte noch der Energiebetrag einer die spezifischen kooperativen Effekte verursachenden Attraktion hinzukommt. Dabei ist die Abweichung umso größer, je höher die Volumenkonzentration der Assoziationsenergie, also am größten bei HOH und HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Hängen jedoch die funktionellen Gruppen an voluminösen aliphatischen Resten, so wird die Abweichung vernachlässigbar klein (vgl. Alkohole in Abb. 1).

Im Falle von Substanzen mit verschwindendem Gesamtdipolmoment, aber mit einem nennenswerten Quadrupolmoment ( $\text{CS}_2$ ) kann infolge einer von dem letzteren ausgehenden Orientierung (relative Senkrechtlage der Molekelachsen)<sup>10</sup> die Besetzungs-dichte an der Oberfläche und somit auch die Oberflächenspannung herabgesetzt werden. Bei  $\text{SiCl}_4$  sind die starken Partialdipole der (Si—Cl)-Gruppen<sup>11</sup> die

<sup>7</sup> K. R. ATKINS u. Y. NARAHARA, Phys. Rev. **138** A 437 [1965].  
<sup>8</sup> H. W. FOX, P. W. TAYLOR u. W. A. ZISMAN, Ind. Eng. Chem. **39**, 1401 [1947].

<sup>9</sup> I. E. SARATOV, L. N. GUBANOVA u. V. O. REICHSELD, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1120 [1965].

<sup>10</sup> Vgl. hierzu: a) M. ITO, J. Chem. Phys. **42**, 815 [1965]. — b) S. C. SIRKAR, D. K. MUKHERJEE u. P. R. SISHAI, Indian J. Phys. **38**, 181 [1964]. — c) H. A. STUART, Kolloid-Z. **96**,

149 [1941]. — d) W. RAST u. H. A. STUART, Phys. Z. **40**, 718 [1939].

<sup>11</sup> Über die starke Polarität der (Si—Cl)-Bindung im Gegensatz zur (C—Cl)-Bindung siehe W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicione, 1960, S. 58, und L. PAULING, Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 212—294.

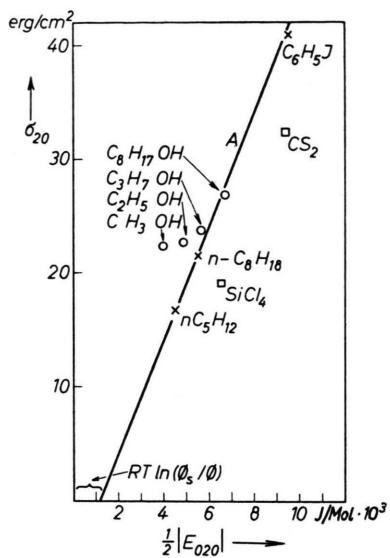


Abb. 1. Oberflächenspannung  $\sigma_{20} = g[\frac{1}{2}|E_{020}| - R T \ln(\bar{\Phi}_s/\bar{\Phi})]$  als Funktion von  $\frac{1}{2}|E_{020}|$ . Auf der Geraden A liegen alle Substanzen der Gruppe A (Tab. 1). Oberhalb der Geraden liegen assoziierte Flüssigkeiten (B). Unterhalb der Geraden A dipolfreie Substanzen mit kooperativen Effekten (B).

Ursache für eine die Oberflächenspannung herabsetzende Abstoßung<sup>12</sup> der Moleküle.

Dioxan, Tetrahydrofuran und Methylthiophan (Gruppe C in Tab. 1) haben, obwohl für diese Substanzen in der Literatur bisher niemals irgendwelche kooperative Effekte angenommen worden sind<sup>12a</sup>, eine höhere Oberflächenspannung als das die Formel (10) voraussagt. Weil aber alle drei Substanzen einer und derselben Verbindungsklasse, nämlich der der cyclischen Äther (bzw. Thioäther) angehören, und weil diese Verbindungsklasse als einzige Ausnahme den Voraussagen der Formel (10) zu widersprechen scheint, so erhebt sich der Verdacht, daß bei den genannten drei Substanzen dennoch mit einer Assoziation (Akzeptor-Donor-Komplexe?) zu rechnen ist. Dieser Verdacht wird durch gewisse experimentelle Tatsachen insbesondere im Falle von Dioxan bestärkt, welche auf Assoziation hinweisen.

In Gemischen Dioxan – Cyclohexan und Tetrahydrofuran – Cyclohexan beträgt das Maximum der auf das

System bezogenen positiven Mischungs-Enthalpie  $\Delta H^E$  (endothermer Vorgang) +229,7 bzw. +177,5 cal/Mol (vgl. <sup>13</sup>) und übersteigt somit beträchtlich die in Systemen mit reinen VAN DER WAALS-Kräften üblichen Enthalpien (in solchen Fällen selten mehr als 50 cal/Mol). Da in dem gesättigten Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> spezifische kooperative Effekte nicht denkbar sind, so kann nur eine Eigenassoziation des Dioxans bzw. des Tetrahydrofurans die Ursache der hohen positiven  $\Delta H^E$  sein. Vermutlich sind die dem Sauerstoff benachbarten (C – H)-Gruppen der cyclischen Äther zum Unterschied von der Situation bei den linearen Äthern so weit aktiviert, daß eine Donator-Akzeptor-Wirkung mit den O-Atomen benachbarter Molekülen möglich wird. Dafür spricht im Falle des Dioxans auch der von SIMON und FEHÉR<sup>14</sup> erhaltene spektroskopische Befund: in Gemischen mit H<sub>2</sub>O erhöhen sich die (C – H)-Valenz-Frequenzen (2968 und 2953 cm<sup>-1</sup>) des flüssigen Dioxans um 12 cm<sup>-1</sup> und in Gemischen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sogar um 23 cm<sup>-1</sup>, während die (C – H)-Deformations-Frequenz (1108 cm<sup>-1</sup>) in Gemischen mit H<sub>2</sub>O um 12 cm<sup>-1</sup> abnimmt. Das kann bedeuten, daß in reinem Dioxan vorhandene (C – H...O)-Brücken durch den stärkeren Protonendonator H<sub>2</sub>O und durch das dazu noch stärker polare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebrochen worden sind. – Ähnlich wie im Falle anderer assoziierter Substanzen ist die Dichte  $\rho$  der drei cyclischen Äther höher und das Molvolumen  $V$  kleiner als bei Flüssigkeiten gleichen Molekulargewichts  $M$ , welche frei von Assoziation sind. So ist für Hexan:  $M=86$ ,  $\rho=0,6595$ ,  $V=130$ ; für die assozierte Buttersäure:  $M=88$ ,  $\rho=0,9443$ ,  $V=92,43$ ; aber für Dioxan:  $M=88$ ,  $\rho=1,0336$  (!),  $V=85,4$  cm<sup>3</sup> (!); Tetrahydrofuran hat ein um 2 kleineres Molekulargewicht als Diäthyläther, aber einen um 30 °C höheren Siedepunkt<sup>12a</sup>!

Akzeptiert man für die drei obengenannten cyclischen Äther das Vorhandensein einer Assoziation, so läßt sich kein Beispiel einer von kooperativen Effekten freien Flüssigkeit nennen, deren Oberflächenspannung nicht durch Formel (10)<sup>15</sup> gegeben ist. Dann ist aber das Erfüllen der Formel (10) durch die physikalischen Daten einer Flüssigkeit ähnlich wie das Zutreffen der PICTET-TROUTONSchen oder der EÖTVÖSSCHEN Regel eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für das Fehlen von kooperativen Effekten, z. B. Assoziation (umgekehrt ist das Nichtzutreffen der Formel (10) für eine Flüssigkeit nur eine hinreichende Bedingung für das

<sup>12</sup> Eine solche Abstoßung hat auch zur Folge, daß Schmelztemperatur und Siedepunkt von SiCl<sub>4</sub> und SiBr<sub>4</sub> trotz höheren Molekulargewichtes beträchtlich tiefer liegen, als die entsprechenden Daten bei CCl<sub>4</sub> und CBr<sub>4</sub>. So ist z. B. +77 °C der Siedepunkt für CCl<sub>4</sub> und +57 °C für SiCl<sub>4</sub>. Schmelzpunkt –23 °C für CCl<sub>4</sub> und –68 °C für SiCl<sub>4</sub>. (Vgl. auch den tiefen Siedepunkt für COCl<sub>2</sub>.)

<sup>12a</sup> Nach Ablieferung der vorliegenden Abhandlung zum Druck hat der Verfasser die Arbeit von N. I. REZAEV u. K. ŠTEPAN-

JAK, Opt. Spectr. USSR 14, 409 [1965], kennengelernt, in welcher auf Grund von neuen Befunden der RAMAN-Spektroskopie ebenfalls zugunsten einer Eigenassoziation des Dioxans argumentiert wird.

<sup>13</sup> K. MERKEL, Nova Acta Leopoldina 61, 243 [1940].

<sup>14</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. Elektrochem. 42, 688 [1936].

<sup>15</sup> Im Falle von Molekülen mit Atomen nur der I. und II. Periode genügt es, statt (10) sich der Formel (7) zu bedienen.

Vorhandensein von kooperativen Effekten). Allerdings deckt sich der Aussage-Wert der Formel (10) als Kriterium für die Assoziation einer Flüssigkeit nicht genau mit der PICTET-TROUTONSchen Regel. So genügen die nachgewiesenermaßen assoziierten Flüssigkeiten Anilin, Pyridin, Aceton, Schwefelkohlenstoff wohl der P-T-Regel<sup>16</sup>, nicht aber der Formel (10). Andererseits genügen Substanzen mit (OH)- und mit (COOH)-Gruppen aber mit langen Alkyl-Resten zwar der Formel (10), nicht aber der P-T-Regel; für die Assoziation einiger dieser Substanzen gibt es auch spektroskopische Beweise.

Ein *verschärftes Kriterium* für das Vorhandensein von kooperativen Effekten in einer Flüssigkeit erhält man durch die Forderung, daß eine notwendige Bedingung für das Fehlen solcher Effekte d. h. für Freiheit von Assoziation das Zutreffen sowohl der Formel (10) als auch der P-T-Regel sei. Dann bliebe nämlich, wenn man sich auf die in dieser Abhandlung genannten Flüssigkeiten beschränkt, CHCl3 als einzige übrig, welche nachweislich assoziiert ist und dennoch dem kombinierten Kriterium aus Formel (10) und P-T-Regel genügt.

## II.

Die Ableitung von  $\Delta F_T$  nach der Temperatur ist definitionsgemäß die **Eötvos-Zahl**:

$$\begin{aligned} -k_E &= d(\Delta F)/dT \\ &= -R[\ln(l_{sf}/l_f) + \frac{1}{2}\ln(\frac{3}{2})] - \frac{1}{2}dE_0/dT; \quad (11) \end{aligned}$$

Man erhält nach einigen Rechnungen im Hinblick auf (4)

$$\begin{aligned} -k_E &= -R[\ln(l_{sf}/l_f) + 0,201] \\ &\quad + 38 \cdot 10^{34} \cdot \frac{1}{2} \chi_A \alpha_A (2/V^3) dV/dT. \end{aligned}$$

Weil aber  $(1/V) (dV/dT)$  dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  der Flüssigkeit gleich ist, so folgt

$$-k_E = -R[\ln(l_{sf}/l_f) + 0,201] + \frac{1}{2}E_{020} \cdot 2\gamma. \quad (12)$$

Wenn man in (12) für den Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  Experimental-Daten einsetzt, so erhält man die in Tab. 2, Spalte 4 zusammengestellten Zahlen: für assoziationsfreie Flüssigkeiten (C6H14, CCl4 usw.) unterscheiden sich die berechneten Werte wenig von den „Experimental“-Werten der Literatur (vgl. vorletzten Absatz).

Indessen versuchen wir, den *Ausdehnungskoeffizienten*  $\gamma$  mit Hilfe einer die Wirklichkeit stark schematisierenden, aber einfachen Überlegung zu berechnen.

Es sei vereinfachend angenommen, daß in dem Gewühl der Brownschen Bewegung jede Molekel der Flüssigkeit in jedem Zeitinkrement einen einzigen absoluten nächsten Nachbarn hat, und daß die Molekel, bezogen auf diesen nächsten Nachbarn, bei einer bestimmten Translationsenergie  $\mathcal{E}_{tr}$  mit einer Amplitude  $p$  schwingt, welche durch die Mulden-Weite in dem bekannten Potential der VAN DER WAALSSchen Kräfte

$$\mathcal{E}(x) = p_1/x^{12} - p/x^6 \quad (II)$$

bestimmt ist.

Es sei weiter postuliert, daß für Entfernungen der Teilchen-Zentren, welche den Wert  $x_0$  (siehe Abb. 2) um ein gewisses Maß überschreiten, d. h. in

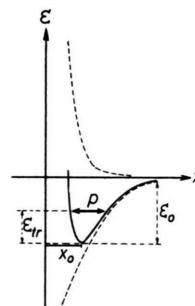


Abb. 2. Mulden-Potential der VAN DER WAALSSchen Kräfte.

dem bereits der Zimmertemperatur entsprechenden Energie-Bereich sich das resultierende Muldenpotential von dem  $r^{-6}$ -Potential der Anziehung nur noch wenig unterscheidet, daß also statt (II)

$$\mathcal{E}(x) = -p/x^6 \quad (III)$$

gesetzt werden darf. Das ist umso mehr berechtigt als, wie wir gleich sehen werden, es hier nur auf den Differentialquotienten  $d\mathcal{E}/dx$  ankommt; die Geometrie der Potentialkurven zeigt ohne weiteres, daß die angenommene Vernachlässigung sich auf die Funktion  $d\mathcal{E}/dx$  kaum auswirkt.

Die jetzt folgende und entscheidende Vereinfachung beruht auf der Annahme, daß in der Flüssigkeit zwischen je zwei Molekülen, welche sich im Abstand  $a = (V/N)^{1/3}$  bei 20 °C voneinander befinden, das Potential  $E_{020}/N = \mathcal{E}_{020}$  besteht, wobei  $E_{020}$  durch die Formeln (4) bzw. (4 a) gegeben ist.

<sup>16</sup> P-T-Regel steht als Abkürzung für PICTET-TROUTONSche Regel.

1	2	3	4	5
Substanz	$-\frac{1}{2} E_{020}$ $10^{-3} \text{ J/Mol}$	Ausdehnungskoeffizient $\gamma \cdot 10^3$	$-k_{E20}$ nach (12) $\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$	$-k_{E20}$ nach (IV) $\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$
A iso-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	4,50	1,54	17,70	
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4,45	1,57	17,83	
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4,90	1,35	17,05	17,30
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	5,40	1,124	16,00	18,7
n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	5,70	1,015	15,45	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,0	1,20	18,25	20,00
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,75	1,23	20,45	17,90
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	4,28	1,62	17,75	18,00
CCl <sub>4</sub>	6,30	1,22	19,25	18,00
B (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	3,92	1,43	15,05	15,00
HOH	5,50	0,998	14,85	7,6
CH <sub>3</sub> OH	3,96	1,19	13,35	7,5
n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	5,25	0,98	14,15	10,05
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	6,60	0,816	14,99	
(HCOOH) <sub>2</sub>	4,50	1,02	13,03	11,00*
(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	4,72	1,07	13,95	14,3**
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	5,20	1,102	15,35	12,5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	5,40	1,06	15,15	14,00
Anilin	8,7	0,84	18,45	17,2
CHCl <sub>3</sub>	6,65	1,28	20,85	17,5
CS <sub>2</sub>	9,5	1,20	25,85	17,2
C Dioxan	6,27	1,09	17,55	17,50

Tab. 2. Eötvös-Zahl  $k_{E20}$  nach Formel (12) und nach (IV). \* 6,8 für Monomere, \*\* 9,0 für Monomere.

Damit läßt sich in der Potential-Funktion (III) die Konstante  $p$  festlegen, und man erhält

$$\mathcal{E}(x) = \mathcal{E}_{020} \cdot a^6/x^6$$

sowie  $d\mathcal{E}/dx = -6 \mathcal{E}_{020} \cdot a^6/x^7$  (13)

für Teilchenabstände  $x$ , mit denen etwa bei Zimmertemperatur zu rechnen ist. Diese spezielle Festlegung des Kurvenverlaufs unter Verwendung der Konstante  $\mathcal{E}_{020}$  für  $x=a$  bedeutet, daß zwar die Wechselwirkung einer Flüssigkeitsmolekel nur mit dem absolut nächsten Nachbarn betrachtet wird, daß aber dieser Nachbar im Hinblick auf die Definition (4) der Größe  $E_{020}$  für das gesamte Flüssigkeitsvolumen repräsentativ ist.

Die Energie der relativen Schwingungen der Moleküle identifizieren wir mit der Translationsenergie  $\mathcal{E}_{tr}$  und setzen unter der Annahme, daß die Kopplung zwischen Translationsenergie und Rotationsenergie nur gering ist,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{tr} - \mathcal{E}_0$  sowie für den hier betrachteten Freiheitsgrad  $x$  der Translationsbewegung  $\mathcal{E}_{tr} = kT/2$  ( $k$  = BOLTZMANNSche Konstante). Somit ist

$$d\mathcal{E}/dx = d\mathcal{E}_{tr}/dx = (dT/dx) (k/2),$$

und im Hinblick auf (13)

$$dT/dx = -(2/k) 6 \mathcal{E}_{020} (a^6/x^7). \quad (14)$$

Der Elementarvorgang der thermischen Ausdehnung ist die mit steigender Temperatur erfolgende Zunahme der Schwingungsamplitude der relativen Translationsbewegung der Flüssigkeitsteilchen, welche durch den Kehrwert der soeben berechneten Funktion  $dT/dx$ , also durch  $dx/dT$  gegeben ist.

Die thermische Ausdehnung sei nun zunächst auf das lineare Problem reduziert, indem man dem „Molvolumen“  $V = N x$  nur eine einzige Dimension zuordnet. Dann ist der Ausdehnungskoeffizient dieser eindimensionalen Flüssigkeit, deren Molekel-Zentren die gegenseitige Entfernung  $x$  haben,

$$\gamma_{lin} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{1}{N x} \cdot \frac{d(N x)}{dT} = \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{dT/dx},$$

oder im Hinblick auf (14)

$$\gamma_{lin} = -(k/2) (1/6 \mathcal{E}_{020}) (x^6/a^6). \quad (15)$$

Wegen der Isotropie der mittleren Teilchendichte in der Flüssigkeit ist ein gewisser mittlerer Abstand  $\bar{a}$  der Teilchen entlang jeder in einer beliebigen Richtung gezogenen Geraden anzunehmen. Dieser mittlere Abstand muß aber größer als die Gitterkonstante  $a = (V/N)^{1/3}$  des kubischen Modells sein.

Für den gesuchten Mittelwert setzen wir probeweise das arithmetische Mittel der sechs im Abstande

$a$  und der zwölf im Abstande  $a\sqrt{2}$  sich befindenden Nachbarn<sup>17</sup> einer jeden Moleköl im kubischen Modell und erhalten

$$x \equiv \bar{a} = \frac{1}{18} (6a + 12a\sqrt{2}) = 1,28a,$$

sowie  $(x/a)^6 \equiv (\bar{a}/a)^6 = 4,4$ .

Unter Verwendung von  $E_{020} = E_{020} N$  und  $N k = R$  (Gaskonstante) erhält man aus (15) den linearen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit

$$\gamma_{lin} = \frac{1}{12} (R/E_{020}) (\bar{a}/a)^6.$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient ist dann

$$\begin{aligned} \gamma &= 3 \gamma_{lin} = \frac{1}{4} (R/E_{020}) (\bar{a}/a)^6 \\ &= (2,08/E_{020}) (\bar{a}/a)^6 \text{ grad}^{-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

Es wäre kaum zu erwarten, daß der in so primitiver Weise abgeschätzte Verhältniswert  $\bar{a}/a = 1,28$  bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten nach (16) zu den genauen Experimental-Werten führt. Daß aber, wie Tab. 3 (Spalte 3 a) zeigt, die wegen der hohen Potenz  $(\bar{a}/a)^6$  davon in so empfindlicher Weise abhängigen Ergebnisse nur um etwa 35 % tiefer liegen als die Experimentaldaten – und das bei einigermaßen eingehaltener Symbasie – ist immerhin bemerkenswert. Paßt man den Verhältniswert  $\bar{a}/a$  dem Experimentalwert von  $\gamma$  für n-Pentan an, so ergibt sich  $\bar{a}/a = 1,35$  (statt  $\bar{a}/a = 1,28$ ).

	1	2	3 a	3 b	4	5
	Substanz	$E_{020} \cdot 10^{-3} \text{ J/Mol}$	$\gamma \cdot 10^3$ nach (16) mit $\bar{a}/a = 1,28$	$\gamma \cdot 10^3$ nach (16) mit $\bar{a}/a = 1,35$	$\gamma_{exp} \cdot 10^3$	$\gamma_{exp}/\gamma (1,35)$
A	iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	— 9,0		1,55	1,54	0,995
	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	— 8,4	1,03	1,57	1,57	1,000
	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	— 9,8	0,94	1,42	1,35	0,950
	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	— 10,25		1,39	1,24	0,919
	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	— 10,8	0,84	1,28	1,14	0,891
	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	— 11,4		1,22	1,02	0,834
	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	— 11,5	0,79	1,21	1,31	1,086
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	— 11,6		1,20	1,20	1,000
	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	— 14,3		0,96		
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	— 8,6		1,62	1,62	1,000
	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	— 11,1		1,26		
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	— 13,5		1,03	1,23	1,192
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	— 14,9		0,94	1,08	1,160
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	— 15,6		0,89	0,98	1,100
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	— 16,6		0,84	0,92	1,094
	CCl <sub>4</sub>	— 12,6		1,11	1,22	1,109
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O	— 9,3		1,50	1,27	0,846
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	— 9,4		1,48	1,28	0,865
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	— 8,45		1,65	1,77	1,072
B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	— 9,25		1,52	1,28	0,843
	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	— 7,85		1,79	1,43	0,800
	HOH	— 11,0		1,26	0,18	0,142
	CH <sub>3</sub> OH	— 7,9		1,76	1,19	0,674
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	— 9,4		1,48	1,10	0,743
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	— 10,5		1,33	0,98	0,739
	HCOOH	— 9,00		1,55	1,02	0,657
	CH <sub>3</sub> COOH	— 9,44		1,48	1,07	0,721
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	— 10,3		1,35	1,09	0,809
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	— 10,8		1,29	1,04	0,809
	CHCl <sub>3</sub>	— 13,3		1,05	1,28	1,219
	CS <sub>2</sub>	— 18,4		0,76	1,18	1,545
	SiCl <sub>4</sub>	— 14,2		0,98	1,40	1,435
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	— 17,4		0,81	0,84	1,034
C	Dioxan	— 13,4		1,04	1,09	1,048

Tab. 3. Thermischer Volumenausdehnungs-Koeffizient  $\gamma$ , berechnet nach (16), im Vergleich mit Experimentalwert. Die Experimentalwerte des Ausdehnungskoeffizienten (Spalte 4) sind für organische Substanzen bekannten Tabellenwerten entnommen, für siliciumorganische Gmelins Handbuch, System No. 15, Silicium Teil b und c.

<sup>17</sup> Gemäß den Untersuchungen von A. EISENSTEIN u. N. S. GINGRIL (Phys. Rev. 62, 261 [1942]) ist in realen Flüssigkeiten mit der Koordinationszahl  $z=10$  zu rechnen.

Die übrigen unter Verwendung dieser Verhältniszahl  $\bar{a}/a = 1,35$  auf Grund von (16) errechneten Ausdehnungskoeffizienten findet man in Tab. 3 (Spalte 3 b). Für Substanzen der Klasse A sind die Unterschiede im Vergleich mit den Experimentalwerten nicht groß, aber allerdings von Substanz zu Substanz verschieden, denn wegen der Varianz der Molekelformen muß ja für jede ein anderes  $\bar{a}/a$  zutreffen. Wenn man, ohne an einer modellmäßigen Deutung festzuhalten,  $a$  als einen reinen Rechenwert betrachtet, so ist die Verhältniszahl  $\bar{a}/a$  doch eine Art von molekular-morphologischer Kennzeichnung einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur und vermittelt gleichzeitig auch die Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Ausdehnungskoeffizienten. Die Vorausberechnung einer für jede Molekelform individualisierten Verhältniszahl  $\bar{a}/a$  für beliebige Temperaturen wäre ein schwieriges Problem der Stochastik.

Für alle linearen Moleküle der Klasse A (n-Alkane, lineare Siloxane) ist  $\gamma_{\text{exp}}/\gamma < 1$ ; für die cyclischen und kugelsymmetrischen dagegen  $\gamma_{\text{exp}}/\gamma > 1$ . Berücksichtigt man wegen der Unmöglichkeit, den Zusammenhang zwischen Molekelform und  $\bar{a}/a$  zu überblicken, lediglich den Faktor  $1/E_{020}$  in (16), so lassen die eben genannten Ungleichungen folgende Deutung zu: mit zunehmender Kettenlänge haften die Moleküle, zur Parallelausrichtung neigend, mit immer größeren Teilen ihrer „Oberfläche“ aneinander, wodurch sich die Auswirkung der so spezifisch oberflächennahen Dispersionskräfte zusätzlich erhöht; deshalb werden die Moleküle umso schwerer von der thermischen Energie auseinandergerissen, je länger ihre Kette ist (fallendes  $\gamma_{\text{exp}}/\gamma$  in der aufsteigenden Reihe der n-Alkane); beim gewinkelten und weniger flexiblen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ist dagegen die Zunahme des experimentellen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich mit dem Rechenwert nur gering (das Verhältnis ist ähnlich wie beim Pentan); bei nahezu kugelsymmetrischen Molekülen ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) ist die Auswirkung der Dispersionskräfte wegen der geringen gegenseitigen „Berührungsfläche“ im Vergleich mit dem Normwert beim n-Pentan herabgesetzt, und deshalb der experimentelle Ausdehnungskoeffizient relativ zum Rechenwert erhöht. Um die Molekelform bei der Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten besser zu berücksichtigen, müßte neben

dem Massenfaktor  $Q$  auch noch ein Formfaktor eingeführt werden, dessen Bestimmung für einzelne Molekeltypen die Kenntnis eines größeren Erfahrungsmaterials erfordern würde als es uns gegenwärtig zur Verfügung steht. Im Sonderfalle Benzol sind vielleicht noch gewisse Richtwirkungen zu berücksichtigen<sup>18, 10b</sup>.

Bei Molekülen mit kooperativen Effekten (Klasse B) sind die  $\gamma_{\text{exp}}$ -Werte im Verhältnis zum Rechenwert stärker herabgesetzt, und zwar umso mehr, je höher die Volumenkonzentration der funktionellen Gruppen ist, d. h. je höher die Energie der kooperativen Effekte, bezogen auf die Energie der Dispersionskräfte pro Mol (Alkohole, Carbonsäuren).

Im Falle der Substanzen  $\text{CS}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  sind dieselben Richtwirkungen bzw. Abstoßungskräfte, welche die Oberflächenspannung gegenüber dem Rechenwert herabgesetzt haben, die Ursache dafür, daß  $\gamma_{\text{exp}}/\gamma$  stark erhöht ist. Allgemein gibt es Anlässe zur Vermutung, daß Teilchenform und Orientierung sich tief im Innern der Flüssigkeit anders auswirken können als an der Oberfläche.

Unter Verwendung von (16) folgt aus (12) für die Eötvös-Zahl der Ausdruck

$$-k_{E20} = -R \ln[(l_{sf}/l_f) \sqrt{3/2}] - \frac{1}{4} R (\bar{a}/a_{20})^6, \quad (17)$$

welcher, lediglich von der Gas-Konstante sowie den numerischen Daten der Modellvorstellung abhängend, bei der Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  als eine Konstante gelten kann, wenn  $\bar{a}/a$  als konstant angenommen wird. Setzt man wie bisher  $l_{sf}/l_f = 1,3$  und  $\bar{a}/a = 1,35$ , so erhält man

$$-k_{E20} = -[3,85 + 13,87] = -17,72 \text{ J grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

oder

$$-k_{E20}^* = -k_{E20}/N^{1/3} = 2,097 \text{ erg grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-2/3}.$$

Die Lehrbücher nennen als Mittelwert aus allen „experimentellen“ Bestimmungen der Eötvös-Zahl (die Dimension pflegt man nicht anzugeben)

$**k_{E20} = -2,1 \text{ erg grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-2/3}$ . Trotz dieser Übereinstimmung für einen Teil von Substanzen der Klasse A darf man sich nicht darüber hinwegtäuschen, daß man es bei dem hier nach (12) oder nach (17) berechneten  $k_{E20}$  und andererseits dem  $**k_{E20}$  aus den Lehrbüchern mit Zahlen zu tun hat, welche, unter verschiedenen Voraussetzungen deduziert, demzufolge auch verschieden definiert sind.

<sup>18</sup> a) G. Roth, Z. Naturforsch. **18a**, 516 [1963]. b) M. Iro, J. Chem. Phys. **42**, 2844 [1965]. c) C. A. Coulson u. P. L. Davies, Trans. Faraday Soc. **48**, 777 [1952]. d) J. O.

HIRSHFELDER, CH. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1964, S. 974.

Für Flüssigkeiten der Klasse B ergeben sich gewisse Unterschiede<sup>19</sup> (Tab. 2, Spalten 4 und 5). Berechnet man nämlich  $k_{E20}$  nach (12) für Flüssigkeiten mit hoher Volumen-Konzentration der Energie der kooperativen Effekte ( $H_2O$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3OH$  usw.), d. h. für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht, die ja nur infolge der stark erhöhten zwischenmolekularen Anziehung bei Zimmertemperatur überhaupt noch flüssig sind, so erhält man gegenüber dem Normalwert  $k_{E20} = 17,72$  etwas herabgesetzte Werte, weil für derartige Substanzen der Kohäsionsparameter  $E_{020}$  in Formel (12) wegen des niedrigen Molekulargewichts relativ niedrig ist (vgl. Tab. 1), und weil der Ausdehnungskoeffizient einen im Vergleich mit dem Rechenergebnis nach (16) kleineren Wert hat. Letzten Endes ist die Abweichung des durch (12) gegebenen  $k_{E20}$ -Wertes für  $HCOOH$  usw. gegenüber dem Normalwert nach (17) nur durch die Herabsetzung des Experimentalwertes von  $\gamma$  bestimmt. Setzt man nämlich für Substanzen der Klasse B in (12) für  $\gamma$  die durch (16) vorgeschriebenen Werte ein, so erhält man ein von dem Normalwert nur wenig verschiedenes  $k_{E20}$  (Tab. 2); der noch vorhandene Unterschied hängt lediglich mit der Unkenntnis des für die betreffende Substanz individualisierten Verhältnisses  $\bar{a}/a$  zusammen.

Gegenüber der nach (12) ermittelten Eötvös-Zahl  $k_{E20}$  kann die Zahl  $**k_{E20}$ , wie man sie nach

$$**k_{E20} = V^{2/3} N^{1/3} [d\sigma/dT + \frac{2}{3} \sigma \gamma] \quad (IV)$$

üblicherweise berechnet, nicht den Vorzug eines Experimentalwertes beanspruchen; denn die darin rechts auftretenden Größen sind zwar alle experimentell bestimmbar, aber die Formel selbst ist durch Differentiation der scheinbar plausiblen, aber dennoch hypothetischen Beziehung (I) abgeleitet. Da sich das Produkt  $\sigma \gamma$  im Bereich der organischen

Flüssigkeiten nur wenig verändert (je höher  $\gamma$ , umso kleiner  $\sigma$ ), und weil auch  $d\sigma/dT$  von Substanz zu Substanz nur wenig verschieden ist, so wird die Veränderung von  $**k_{E20}$  durch den Faktor  $V^{2/3}$  entscheidend bestimmt. Substanzen mit kleinen Molvolumen  $V$  müssen also ein kleines  $*k_{E20}$  haben, und das sind ja gerade die wegen hoher Volumenkonzentration der Assoziations-Energie bei 20 °C noch flüssigen  $H_2O$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3OH$  usw. In der Tat zeigt Tab. 2, Spalte 5 für derartige Flüssigkeiten die sehr tiefen Werte von 7 bis 9 J·Mol<sup>-1</sup>, wenn man in (IV) für das Molvolumen  $V$  den für das Monomere zutreffenden Wert einsetzt. Da aber zuverlässig bekannt ist, daß  $HCOOH$  und  $CH_3COOH$  über H-Brücken zu relativ stabilen Dimeren assoziiert sind, ist für diese beiden Substanzen statt  $V$  das Molvolumen  $\sim 2V$  zu verwenden. Man erhält dann für  $**k_{E20}$  nur wenig von  $k_{E20}$  verschiedene Werte. Je länger jedoch die aliphatische Kette der monomeren Carbonsäuren und Alkohole, umso mehr steigt die Zahl  $**k_{E20}$ , sich dem Wert  $k_{E20}$  nähernd<sup>19a</sup>. Allerdings sind die Assoziationsverhältnisse für die übrigen Substanzen der Klasse B nicht so leicht zu überblicken wie für die beiden niederen Carbonsäuren.

Die hier dargelegten Berechnungen setzen voraus, daß die Oberfläche der Flüssigkeit eine scharfe Diskontinuität darstellt. Neben dem hierfür von WOLF genannten Argumenten sei noch erwähnt, daß nach JURA<sup>20</sup> etwa 78% der Oberflächen-Energie sich in der ersten Molekel-Lage befinden und 99% in dieser samt wenigen nachfolgenden. Die von HENNIKER<sup>21</sup> zusammengestellten experimentellen Befunde stützen die Annahme, daß von der Oberfläche in eine gewisse Tiefe zahlreicher Flüssigkeiten eine gewisse Orientierung ausgeht. Das wäre unmöglich, wenn ein kontinuierlicher Übergang der Dichte von der Flüssigkeit über deren Oberfläche zur angrenzenden Gasphase vorhanden wäre.

<sup>19</sup> Vgl. auch K. L. WOLF, Physik der Oberfläche, Verlag Springer, Berlin 1957, S. 38, Tabelle 9.

<sup>19a</sup> Vgl. dazu K. L. WOLF, Physik und Chemie der Grenzflächen, Verlag Springer, Berlin 1957, I., S. 40–42.

<sup>20</sup> G. JURA, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 40 [1952].

<sup>21</sup> J. C. HENNIKER, Rev. Mod. Phys. **21**, 322 [1949].